



TITLE:

# Magnetic Two-dimensionality and Antiferromagnetism in the DANO Crystal( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

Takizawa, Osamu

---

CITATION:

Takizawa, Osamu. Magnetic Two-dimensionality and Antiferromagnetism in the DANO Crystal. 京都大学, 1976, 理学博士

ISSUE DATE:

1976-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/221127>

RIGHT:

氏 名	瀧澤修 たきざわ おさむ
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 391 号
学位授与の日付	昭 和 51 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	<b>Magnetic Two-dimensionality and Antiferromagnetism in the DANO Crystal</b> (DANO 結晶の磁氣的二次元性と反強磁性に関する研究)

論文調査委員 (主 査) 教 授 辻 川 郁 二 教 授 山 本 常 信 教 授 可 知 祐 次

### 論 文 内 容 の 要 旨

DANO (di-p-anisyl nitric oxide) の結晶は、分子間相互作用の経路が二次元的な拡がりをもち、二次元磁性をもつ有機ラジカルと考えられている。申請論文は、DANO 結晶について、磁化率ならびに ESR を常温より液体ヘリウム温度に至る温度領域で測定し、その顕著な二次元性を明らかとし、さらに極低温域で三次元長距離秩序状態、すなわち反強磁性状態になることを確認し、反強磁性状態と相転移について検討したものである。なお、DANO 結晶については、すでに Duffy らが磁化率と比熱の測定結果について報告し、2.7 K 以下で反強磁性状態にあると結論しているが、当論文では彼らと異なる結果がえられている。

試料はアニソールから出発する Meyer らの方法によって合成され、えられる結晶は通常赤銅色の微粉末であるが、純度のよい試料の場合には数十ミリグラムの単結晶がえられている。磁化率の温度変化は 4.6 K を極大とする幅の広いピークを示し、また 1.67 K で比較的鋭い極小を示す。この極小は単結晶の測定から不純物に寄因するものでないことが確かめられている。単結晶試料について、常温および極低温域での ESR の共鳴位置および線幅が測定され、常温での ESR 線幅はこのラジカル結晶の二次元性を反映しており、一方共鳴位置の温度変化は 1.67 K 以下でこの共鳴が反強磁性共鳴の性格をもつことを示している。

磁化率の測定結果は高温展開法によって解析され、それより当試料はスピン  $S=1/2$  の等方的反強磁性体とみなすことができ、また二次元面内の交換相互作用  $J$  は  $J/k=-2.45$  K と求められ、ワイス温度からの見積りと一致する。常温における ESR 線幅の磁場方向依存性は緩和関数の長時間成分の寄与を考慮したスピン拡散の効果を取り入れることによって説明でき、ここに二次元的なスピン相関の特徴がはっきり示されており、一次元または三次元のモデルでは説明のつき難いものである。

1.67 K 以下の反強磁性共鳴吸収の測定結果は結晶  $a$  軸方向を磁化困難軸とし、それに垂直な面を容易面とする異方性をもつスピン系のものとして説明される。また共鳴のシフトを 0 K に外挿し、分子場近

似を用いて、 $a$  軸方向の異方性磁場  $H_A^*$  を求めてみると、 $H_A^* = 300 \pm 100$  Oe がえられる。この異方性は、分子内の不対電子の分布を考慮しての双極子場の計算がほぼ実測を説明しうることから、双極子場によるものと解釈される。

1.67 K の相転移近傍では ESR の急激な変化がみられない。DANO の 1.67 K での相転移に伴う異常の小さいことは、Duffy らによる比熱の測定でこの温度では異常が観測されなかったことにも示されている。Bloembergen らは二次元面内の異方性の大きさ、すなわち理想からのずれの大きさと比熱異常の大きさとの関係をしらべ、理想からのずれの小さい物質では比熱の異常も小さいことを確かめているが、DANO 結晶の場合にも短距離秩序が大きく発達することによって三次元相転移に伴う異常が小さくなっていると解釈され、このことは二次元性の良さを示しているものと考えられる。

二次元磁性体では異方性または面間相互作用が大きくなると三次元相転移温度が高くなることがいくつかの物質で確かめられている。 $S=1/2$  の二次元磁性体と考えられている物質のいくつかと DANO との諸結果を比較することによって、DANO 結晶の場合には面間の交換相互作用と面内のそれとの比は  $10^{-3}$  程度であると推定されている。

なお、Duffy らの求めた 2.7 K 付近の異常は、三次元長距離秩序によるものではなく、短距離秩序の発達に伴うものと解釈する方が妥当なことがのべられている。

## 論文審査の結果の要旨

分子内に不対電子スピンをもつ有機ラジカルのあるものは結晶として安定にとり出すことができる。このような安定ラジカルの磁性について、とくに低温においてスピン間相互作用がもたらす磁気秩序状態については試料が扱いにくいことや分子構造の複雑さなどのために、詳細に研究された例が少ない。有機ラジカルでは磁気能率をもつ電子はラジカル分子内に拡がっている  $2p\pi$  軌道に入っていることから、スピン軌道相互作用の小さい広がった  $p$  電子の特徴がスピン間相互作用に反映してくることが期待される。さらに有機ラジカルの多くは平面的な分子構造をもち、その分子性結晶内での隣接分子数が少なく、低次元的な構造をとりやすい。その中にあって、当申請論文で扱われている DANO (di- $p$ -anisyl nitric oxide) の結晶は、分子間相互作用の経路が二次元的な拡がりをもち、二次元的な磁性をもつ有機ラジカル結晶と考えられるものである。

申請論文は、DANO について磁化率ならびに ESR を常温より液体ヘリウム温度に至る温度領域で測定し測定結果の解析を行なって、その磁氣的二次元性や極低温度域での三次元長距離秩序状態、すなわち反強磁性状態への移行を明らかにし、相転移の様相について検討を行なったものである。

磁化率の温度変化は 4.6 K を極大とする幅の広いピークを示し、また 1.67 K で比較的鋭い極小を示す。この極小は磁化率の異方性より不純物に因るものでないことが明らかにされている。磁化率の測定結果は高温展開法によって解析され、それより当物質はスピン  $S=1/2$  の等方的反強磁性体とみなすことができ、また二次元内の交換相互作用  $J$  は  $J/k = -2.45$  K と求められ、ワイス温度からの見積りと一致する。

単結晶試料についての常温における ESR 線幅の磁場方向依存性は磁気双極子による線幅が exchange

narrowing を受けるという Anderson-Weiss による考え方では説明できず、緩和関数の長時間成分の寄与を考慮したスピン拡散をとりいれた理論によって説明できる。そこでは、二次元的なスピン相関の特徴が明らかとされ、一次元ないし三次元のモデルでは説明がつかないという重要な知見がえられている。

1. 67 K 以下の反強磁性共鳴吸収の測定結果は、結晶の a 軸を磁化困難軸とし、結晶 bc 面を容易面とする型の異方性をもつスピン系のもthingとして説明される。また a 軸方向の異方性磁場として  $300 \pm 100$  Oe がえられており、双極子場に因るものと解釈されている。

1. 67 K の相転移点近傍では ESR の急激な変化がみられていないが、Bloembergen らは二次元面内の異方性の大きさ、いいかえれば理想からのずれの大きさと比熱異常の大きさとの関係をしらべ、理想からのずれの小さい物質では比熱の異常も小さいことを指摘しており、DANO 結晶の場合にも短距離秩序が大きく発達することによって三次元相転移に伴う異常が小さくなっていると解釈される。

なお、Duffy らの求めた 2.7 K 付近の異常は相転移によるものでなく、短距離秩序の発達に伴うものと解釈する方が妥当なことがのべられている。

以上のように、当申請論文は DANO 結晶の磁氣的二次元性と反強磁性について斬新な知見をえたもので、有機ラジカル磁性分野に寄与するところが大きい。

参考論文の 1) と 4) は本論文の先駆をなすものである。その 2) は反磁性マトリックス中の DANO ラジカル対についての ESR の研究であり、その 3) は DANO 類似物質である diphenyl nitric oxide の研究であり、共に労作である。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。